

明 細 書

Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法

技術分野

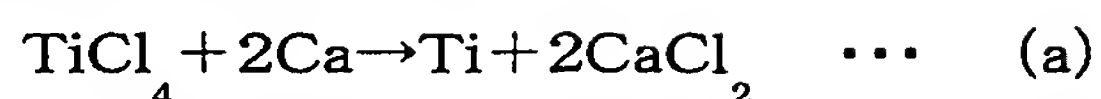
- [0001] 本発明は、 TiCl_4 を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 金属Tiの工業的な製法としては、 TiCl_4 をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、還元工程—真空分離工程を経て金属Tiが製造される。還元工程では、反応容器内でTiの原料である TiCl_4 がMgにより還元され、スポンジ状の金属Tiが製造される。真空分離工程では、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物である MgCl_2 が除去される。
- [0003] 還元工程について詳しく説明すると、この工程では、反応容器内に溶融Mgを充填し、その液面に上方から TiCl_4 の液体を供給する。これにより、溶融Mgの液面近傍で TiCl_4 がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降する。これと同時に、溶融 MgCl_2 が液面近傍に副生するが、溶融 MgCl_2 の比重は溶融Mgの比重より大きい。この比重差のため、副生した溶融 MgCl_2 が下方に沈降し、代わりに溶融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に溶融Mgが供給され続け、反応が継続される。
- [0004] クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品を製造することが可能である。しかし、バッチ式であるために製造コストが嵩み、製品価格が非常に高くなる。製造コストが嵩む原因の一つは、 TiCl_4 の供給速度を上げることが難しいことである。 TiCl_4 の供給速度が制限される理由としては、次のことが考えられる。
- [0005] クロール法での生産性を高めるには、Tiの原料である TiCl_4 の供給速度、即ち溶融Mgの液面への単位面積、又は単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、供給速度を大きくしすぎると、前述した比重差置換の速度では反応速度に対応できず、液面に MgCl_2 が残り、これに TiCl_4 が供給されるようになるため、 TiCl_4 の利用効率が低下する。

- [0006] その結果、供給原料が未反応の TiCl_4 ガスや TiCl_3 などの未反応生成ガス(これらを未反応ガスという)となって反応容器外へ排出される。また、未反応ガスの発生は、反応容器の内圧の急激な上昇を伴うために避ける必要がある。これらの理由から、Tiの原料である TiCl_4 の供給速度には限界がある。
- [0007] TiCl_4 の供給速度を大きくすると、液面より上方の反応容器の内面におけるTi析出量が多くなる。還元反応が進むにつれて熔融Mgの液面が断続的に上昇するため、反応容器の上部内面における析出Tiが、還元反応の後半では熔融Mgに漬かり、Mg液面の有効面積が減少し、反応速度が低下する。これを抑制するために、 TiCl_4 の供給速度を制限し、反応容器の上部内面におけるTi析出を防止することが必要となる。反応容器の上部内面におけるTi析出を抑制するための対策が、特開平8-295955号公報に提示されている。しかし、提示の対策では、十分ではない。
- [0008] また、クロール法では反応容器内の熔融Mg液の液面近傍だけで反応が行われるため、発熱領域が狭くなる。そのため、高速で TiCl_4 を供給すると、反応領域での冷却が間に合わなくなる。これも、 TiCl_4 の供給速度が制限される大きな理由となる。
- [0009] TiCl_4 の供給速度に直接影響を及ぼす問題ではないが、クロール法では、熔融Mg液の液面近傍でTiが粒子状に生成し、沈降する。しかし、熔融Mgの濡れ性(粘着性)のため、生成したTi粉が凝集した状態で沈降し、沈降中にも熔融液の温度条件で焼結して粒成長し、反応容器外へ回収することが困難である。このため、連続的な製造が困難であり、生産性が阻害されている。クロール法によるTiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのは、まさにこれが要因となっている。
- [0010] クロール法以外のTi製造方法に関しては、 TiCl_4 の還元剤としてMg以外に、例えばCaが使用可能であることが米国特許第2205854号明細書に記載されている。そして、Caによる還元反応を用いたTi製造方法としては、反応容器内に CaCl_2 の熔融塩を保持し、その熔融塩中に上方から金属Ca粉末を供給して、熔融塩中にCaを溶解込ませると共に、下方から TiCl_4 ガスを供給して、 CaCl_2 の熔融塩中で溶解Caと TiCl_4 を反応させる方法が米国特許第4820339号明細書に記載されている。
- [0011] Caによる還元では、下記の化学式(a)の反応により、 TiCl_4 から金属Tiが生成し、それと共に CaCl_2 が副生される。CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的には TiCl_4

の還元剤に適している。



[0012] 特に、上記米国特許第4820339号明細書に記載された方法では、Caを溶融CaCl₂中に溶解させて使用する。溶融CaCl₂中でのCa還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面にTiCl₄を供給し、液面近傍に反応領域を限定される場合と比べて反応領域が拡大する。これに伴って、発熱領域も広がり冷却が容易になることから、Tiの原料であるTiCl₄供給速度を大幅に増大でき、生産性の大幅な向上を期待できる。

[0013] しかしながら、上記米国特許第4820339号明細書に記載された方法は、工業的なTi製造法として採用するのは困難である。還元剤として金属Caの粉末を使用する場合に、金属Caの粉末は極めて高価であるため、これを購入して使用すると、製造コストは、TiCl₄の供給速度が制限されるクロール法よりも高価になる。加えて、反応性が強いCaは取り扱いが非常に難しいことも、Ca還元によるTi製造方法の工業化を阻害する大きな要因になっている。

[0014] 他のTi製造方法としては、米国特許第2845386号明細書に記載されたオルソンの方法がある。これは、TiCl₄を経由せず、TiO₂をCaにより直接還元する酸化物直接還元法の一つである。酸化物直接還元法は高能率であるが、高価な高純度のTiO₂を使用しなければならないことから、高純度のTiを製造するのには適さない。

発明の開示

[0015] 本発明は、高純度の金属Ti又はTi合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造する方法を提供することを目的にしている。

[0016] 上記目的を達成するために、本発明者らは、TiCl₄のCa還元法に着目した。このCa還元によるTi製造方法では、反応容器内の溶融Ca液の液面にTiCl₄液が供給される。これにより、溶融Ca液の液面近傍でTiCl₄がCaにより還元され、粒子状の金属Tiが生成される。生成された金属Tiは、逐次、下方へ沈降する。

[0017] 金属Tiの沈降と同時に、溶融CaCl₂が液面近傍に副生するが、溶融CaCl₂の比重は溶融Caの比重より大きくなる。この比重差のため、副生した溶融CaCl₂が下方に沈降し、代わりに溶融Caが液面に現れる。この比重差置換により、液面に溶融Caが

供給され続け、反応が継続される。

- [0018] この方法は、Mg還元による方法と一見類似しているが、副生した熔融 CaCl_2 にCaが溶解する点で大きく相違する。即ち、Mgは MgCl_2 に殆ど溶解しないのに対し、Caは CaCl_2 に1.5%程度溶解する。この溶解現象は、還元工程や、副生した熔融 CaCl_2 をCaと Cl_2 に電気分解するCaの電解製造工程で両者の分離を困難にするため、従来は実用化の障害と考えられ、熔融 CaCl_2 の存在ともども忌避されていた。即ち、 CaCl_2 へのCa溶解が一つの大きな障害となって、Tiの工業的な生産にCa還元は用いられなかった。
- [0019] このような状況下で、本発明者らは、逆にCaが熔融 CaCl_2 に溶解する現象が利点になることに着目し、熔融 CaCl_2 ともども積極的に利用することを企画した。即ち、Caが熔融 CaCl_2 中に溶解することは、その熔融 CaCl_2 中でCa還元によるTi生成反応が進行可能なことを意味する。
- [0020] そして、この熔融 CaCl_2 中でのCa還元反応を利用すれば、従来では反応容器内の還元剤の液面近傍に限定されていた反応領域が飛躍的に拡大し、発熱領域も拡がり冷却が容易になることから、Ti原料である TiCl_4 の供給速度を大幅に増大でき、生産性を著しく向上させることができる。また、Caが熔融 CaCl_2 に溶解する現象を活用する以上、Caと CaCl_2 の厳密な分離操作は不要であり、これによる実用化の障害も合わせて取り除くことができる。
- [0021] 本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法は、その着想から開発、完成に深く関与した4名「小笠原、山口、市橋、金澤」のイニシャルをとり、「OYIK法(オーイック法)」と命名されている。この方法においては、 CaCl_2 を含む熔融塩中でCa還元によるTi粒の生成が行われることから、還元反応領域が拡がり、同時に発熱領域も広がることになる。
- [0022] しかも、蒸気圧を比較すれば、850℃におけるMgの蒸気圧は6.7kPa(50mmHg)であるのに対し、Caの蒸気圧は0.3kPa(2mmHg)と極めて小さくなる。この蒸気圧の相違から、反応容器の上部内面へのTi析出量は、Mg還元に比べてCa還元の方が格段に少なくなる。
- [0023] かくして、OYIK法(オーイック法)においては、 TiCl_4 供給速度の大幅増大が可能

になる。その上、CaはMgより濡れ性(粘着性)が劣る上に、析出Ti粒子に付着するCaが CaCl_2 に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集が少なく、焼結も圧倒的に少なくなる。これにより、生成Tiを粉末状態で反応容器外へ取り出すことができ、連続的なTiの製造操業も可能になる。

[0024] 本発明は、溶融 CaCl_2 中でのCa還元反応に着目したTi又はTi合金の製造方法に関するものであり、次の「第1、第2、第3、および第4の製造方法」を要旨としている。

[0025] 1. 第1の製造方法

(1) CaCl_2 を含み且つCaが溶解した溶融塩を反応容器内に保持し、その溶融塩中のCaに TiCl_4 を含む金属塩化物を反応させて前記溶融塩中にTi粒又はTi合金粒を生成させる還元工程と、前記溶融塩中に生成されたTi粒又はTi合金粒を前記溶融塩から分離する分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法である。

(2) 第1の製造方法は、溶融 CaCl_2 中でのCa還元反応に基づく基本方法であり、その還元工程で溶融 CaCl_2 液中にTi粒又はTi合金粒を生成させるので、Ti原料である TiCl_4 の供給速度を増大できる。さらに、溶融 CaCl_2 中にTi粒を生成させるので、粒子同士の凝集や、焼結による粒成長が極めて少なく、これらを反応容器外へ取り出すことができ、操業の連続化が可能となり、高純度の金属Ti又はTi合金を能率よく経済的に製造できる。

[0026] 2. 第2の製造方法

(1) Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、 CaCl_2 を含み且つCaが溶解した溶融塩を反応容器内に保持し、その溶融塩中のCaに TiCl_4 を含む金属塩化物を反応させて前記溶融塩中にTi粒又はTi合金粒を生成させる還元工程と、前記Ti粒又はTi合金粒の生成に使用された溶融塩を前記反応容器の外へ抜き出す排出工程と、前記反応容器内又は反応容器外で前記Ti粒又はTi合金粒を溶融塩から分離するTi分離工程と、前記反応容器外へ抜き出された溶融塩を電気分解してCaを生成させる電解工程と、前記電気分解により生成されたCaを単独又は溶融塩と共に前記反応容器内へ導入する戻し工程とを含むCa源を循環することを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法である。

(2) 第2の製造方法は、Ca源を循環させ、その過程で電気分解によりCa濃度を变化

させることにより、系外からのCaの補給を不要にし、さらにCaを単独で取り扱う操作を不要にできる。これらにより、一層、高純度の金属Ti又はTi合金を能率よく経済的に製造できる。

[0027] 3. 第3、第4の製造方法

(1) CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中のCaに TiCl_4 を反応させて前記熔融塩中にTi粒を生成させる還元工程と、前記熔融塩中に生成されたTi粒を前記熔融塩から分離する分離工程とを含むCa還元によるTiの製造方法であって、

前記反応容器内の熔融塩のCa濃度C(質量%)が、 $C > 0$ 質量%、熔融塩の温度が500～1000℃で、前記Ca濃度C(質量%)と熔融塩の温度との関係が下記(1)式を満たすことを特徴とするCa還元によるTiの製造方法である(以下、「第3の製造方法」という)。

$$C \geq 0.002 \times T - 1.5 \quad \dots \quad (1)$$

ただし、T:反応容器内の熔融塩の温度(℃)

(2) CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中のCaに TiCl_4 を反応させて前記熔融塩中にTi粒を生成させる還元工程と、前記熔融塩中に生成されたTi粒を前記熔融塩から分離する分離工程と、Ti粒の生成に伴ってCa濃度が低下した熔融塩を電解することによりCa濃度を高める電解工程とを含み、電解工程で生成されたCa濃度が高まった熔融塩を還元工程で TiCl_4 の還元を用いるCa還元によるTiの製造方法であって、

前記反応容器内の熔融塩のCa濃度C(質量%)が、 $C > 0$ 質量%、熔融塩の温度が500～1000℃で、前記Ca濃度C(質量%)と熔融塩の温度との関係が下記(1)式を満たすことを特徴とするCa還元によるTiの製造方法である(以下、「第4の製造方法」という)。

$$C \geq 0.002 \times T - 1.5 \quad \dots \quad (1)$$

ただし、T:反応容器内の熔融塩の温度(℃)

(3) 第3、第4の製造方法は、還元剤にCaを使用し CaCl_2 を含む熔融塩中のCaに TiCl_4 を反応させる際に、 TiCl_3 や TiCl_2 などが生成しTiの回収効率が低下することがな

く、また、 CaCl_2 を電気分解によりCaと Cl_2 に分離する電解工程においてCa生成歩留まりを低下させることがない。

図面の簡単な説明

[0028] 図1は、 CaCl_2 とNaClの混合熔融塩における混合比率と融点の関係を示す図である。

図2は、本発明の第1の製造方法の第1実施形態(併せて第3、第4の製造方法の実施形態)を説明する金属Ti製造装置の構成例を示す図である。

図3は、本発明の第1の製造方法の第2実施形態を説明する金属Ti製造装置の構成例を示す図である。

図4は、本発明の第1の製造方法の第3実施形態を説明する金属Ti製造装置の構成例を示す図である。

図5は、本発明の第2の製造方法の第1実施形態を説明する金属Ti製造装置の構成例を示す図である。

図6は、本発明の第2の製造方法の第2実施形態を説明する金属Ti製造装置の構成例を示す図である。

図7は、 TiCl_4 を熔融 CaCl_2 液中のCaで還元する際のCa濃度と熔融 CaCl_2 液温度との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 本発明の「第1、第2、第3、および第4の製造方法」の内容を、それぞれの方法に区分し詳細な実施形態を含めて説明する。

1. 第1の製造方法について

第1の製造方法では、 CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中のCaに TiCl_4 を含む金属塩化物を反応させて前記熔融塩中にTi粒又はTi合金粒を生成させる還元工程と、前記熔融塩中に生成されたTi粒又はTi合金粒を前記熔融塩から分離する分離工程とを含んでいる。

[0030] 熔融 CaCl_2 液中への TiCl_4 の供給形態としては、 TiCl_4 を熔融 CaCl_2 液中へガス状態で直接供給するのが、熔融 CaCl_2 液中のCaに対する TiCl_4 の接触効率を高めることができ、特に望ましい。さらに、熔融 CaCl_2 液の液面に TiCl_4 を供給したり、溶

融 CaCl_2 液上に保持された溶融Ca液の液面や液中に TiCl_4 の液体やガスを供給することも可能である。

[0031] 溶融 CaCl_2 液上に保持された溶融Ca液の液面に TiCl_4 の液体を供給した場合、溶融 CaCl_2 液中のCaを利用することにより、溶融Ca層から溶融 CaCl_2 層にかけて反応が継続し、 TiCl_4 の供給速度の増大に伴って比重差置換が反応に間に合わない場合でもTi生成を継続でき、未反応ガスの発生も抑制できる。即ち、溶融 CaCl_2 液上に溶融Ca液を、溶融 CaCl_2 液中のCaを利用できる程度に薄く保持した状態であれば、溶融Ca液の液面のみへの TiCl_4 供給も可能である。

[0032] さらに、 TiCl_4 の供給に関して、 TiCl_4 のCa還元法を適用すれば、Mg還元によるクロール法と比べて、種々の利点が判明した。

Mg還元を用いるクロール法では、溶融Mg液の液面に TiCl_4 の液体を供給するが、従来、反応領域の拡大を狙って溶融Mg液の液中に TiCl_4 のガスを供給することも試みられた。しかし、前述のとおり、Mgの蒸気圧が大きいと、供給ノズルへMg蒸気が侵入し、 TiCl_4 と反応して供給管を閉塞させる。

[0033] また、溶融 MgCl_2 液中に TiCl_4 のガスを供給しても、ノズル閉塞の問題は依然として残る。なぜなら、供給管の閉塞頻度は低下するが、 TiCl_4 のバブリングにより溶融物が攪拌され、供給ノズルに溶融Mgが到達する場合があるからである。そして何よりも、溶融 MgCl_2 液中に TiCl_4 を供給しても、その溶融液中にMgが溶解しないため、Ti析出反応が起こり難い。

[0034] これに対し、 TiCl_4 のCa還元法では、溶融 CaCl_2 液中に TiCl_4 のガスを供給する場合に供給ノズルの閉塞が発生し難い。このため、溶融 CaCl_2 液中への TiCl_4 ガスの供給が可能であり、溶融Ca液中への TiCl_4 ガスの供給も可能である。ノズルが閉塞しにくい理由としては、溶融Caの蒸気圧が小さいことが挙げられる。

[0035] 前述の通り、 TiCl_4 のCa還元法であるOYIK法(オーイック法)においては、 TiCl_4 を溶融 CaCl_2 液中へガス状態で直接供給するのが特に望ましいが、実操業上もこの供給形態を問題なく適用できる。また、溶融 CaCl_2 液の液面に TiCl_4 を供給したり、溶融 CaCl_2 液上に保持された溶融Ca液の液面や液中に TiCl_4 の液体やガスを供給することも妨げないが、これらの供給形態も問題なく適用できる。

- [0036] 溶融 CaCl_2 液中に生成したTi粒の取り扱いに関し、反応容器内で溶融 CaCl_2 液から分離することも可能であるが、その場合には製造形態はバッチ方式となる。Ti製造の生産性を高めるためには、生成Tiが粒子状で得られることを利用して、溶融 CaCl_2 液と共に反応容器外へ抜き取り、容器外で溶融 CaCl_2 液からのTi粒の分離を行うのがよい。機械的な圧縮による絞り操作などにより、Ti粒を溶融 CaCl_2 液から簡単に分離することができる。
- [0037] 溶融 CaCl_2 液中にTiが生成すると同時に、 CaCl_2 が副生する。溶融 CaCl_2 液上に保持された溶融Ca液でTiが生成するときも CaCl_2 が副生する。このため、反応容器内での CaCl_2 の副生にしたがって、容器内の CaCl_2 を容器外へ抜き出すのが望ましく、Tiの生成に使用された後の段階、即ち、 CaCl_2 中に溶解したCaが消費された段階で抜き出すのがさらに望ましい。
- [0038] 反応容器外へ抜き出された CaCl_2 の取り扱いについては、これをCaと Cl_2 とに電気分解し、電気分解で生成されたCaを反応容器内でのTiの生成反応に使用するのが望ましい。また、電気分解で生成された Cl_2 を TiO_2 に反応させて TiCl_4 を生成し、これを反応容器内でのTiの生成反応に使用するのが望ましい。
- [0039] このようなサイクルを構成することにより、購入すれば高価なCaを何度でも還元剤として繰り返し使用することができ、生産コストを引き下げることができる。また、 TiCl_4 の生成コストを低減することができる。そして、特に注目すべきは、Ca電解製造工程でCaと CaCl_2 を厳密に分離する必要がないことによる、Ca製造コストの低減である。
- [0040] 前述の通り、金属Tiの工業的な生産にCaが使用されなかった理由に、Caと CaCl_2 の分離が困難なことがある。詳しく説明すると、Mgは MgCl_2 を電解して製造されるが、その場合にはMgは MgCl_2 に殆ど溶解しないため、生成されたMgは効率よく回収できる。NaもNaClを電解することにより、Mgと同様に効率よく製造できる。
- [0041] 一方、Caは CaCl_2 の電解により製造されるが、生成されたCaは CaCl_2 に溶解するため、Caだけを効率よく製造することが難しく、さらに溶解したCaがバックリアクションによる CaCl_2 に戻る現象もあり製造効率が悪くなる。そのため、Caの電解製造では、電極を冷却することによりCaの回収率を高めるなどの改善が行われているが、それでもCaの製造コストは高くなる。そのため、Caは、Ti製造における還元剤として使用

されていない。

- [0042] しかしながら、OYIK法(オーイック法)においては、Caが溶解した CaCl_2 を積極的に使用するので、電解工程でCaに CaCl_2 が混在していても何ら問題なく、Caだけを完全分離する必要がない。つまり、電解槽から還元反応容器内へ CaCl_2 ごとCaを投入すればよいことから、Caの電解製造コストを低減できる。また、電極間に隔壁を設置したり、一方向の熔融液流を形成するようにすれば、 CaCl_2 中に溶解したCaのバックリアクションも抑制できる。
- [0043] OYIK法(オーイック法)においては、熔融塩として融点が 780°C の CaCl_2 を用いるが、熔融塩の温度を下げた方が反応容器の耐久性を増すことができ、液面からのCaや塩の蒸発を抑制できる。このため、熔融塩の温度は低い方が望ましい。熔融塩の温度を下げるためには、熔融塩として、 CaCl_2 と他の塩との混合塩を用いればよい。
- [0044] 図1は、 CaCl_2 とNaClの混合熔融塩における混合比率と融点の関係を示す図である。同図に示すように、NaClとの混合塩にすれば熔融塩の融点を 500°C 程度まで下げることができる。 CaCl_2 の融点は単独では約 780°C であり、NaClの融点は単独では 800°C 強である。しかし、これらを混合させると、融点が下がり、最低で約 500°C まで下がる。そして、 CaCl_2 の混合比率が約30～40%の範囲で、混合塩の融点は 600°C 以下となる。
- [0045] また、熔融塩上に熔融Ca液を保持する場合、熔融塩をCaの融点である 838°C 以上に維持することが望まれる。Ca層を熔融状態に維持するためには、熔融塩の温度を 838°C 以下に下げることができないが、Caに他のアルカリ土類金属やアルカリ金属を混合することで、そのCa層の融点を下げることができる。
- [0046] 例えば、CaはMgと混合することで融点を 516°C まで下げることができる。CaとMgの混合物から熔融塩へはCaしか溶解せず、Mgは殆ど溶解しないため、CaにMgを加えた熔融金属を使用する場合でも、 CaCl_2 に溶解したCaが TiCl_4 を還元するという、本発明のTi生成反応を進行させることができる。従って、この方法により、熔融塩を低温に維持しつつ本発明を実施することができる。
- [0047] Ti原料に関しては、基本的に TiCl_4 ガスを使用するが、 TiCl_4 ガスと他の金属塩化物ガスと混合することで、Tiを製造することも可能である。 TiCl_4 ガスも他の金属塩化

ガスも同時にCaにより還元されるため、この方法によってTi合金粒を製造することができる。

[0048] 1-1. 第1実施形態

図2は、本発明の第1の製造方法の第1実施形態を説明する金属Ti製造装置の構成例を示す図である。第1実施形態では、円筒形状の反応容器1が使用される。反応容器1は鉄製の密閉容器である。反応容器1の天井部には、還元剤であるCaを供給する還元剤供給管2が設けられている。反応容器1の底部は、生成Ti粒の排出を促進するために下方に向かって漸次縮径されたテーパ形状になっており、その下端中心部には、生成されたTi粒を排出するTi排出管3が設けられている。

[0049] 一方、反応容器1の内側には、熱交換器を内蔵した円筒形状の分離壁4が、直胴部内面との間に所定の隙間をあけて配置されている。反応容器1の上部には、容器内の CaCl_2 を側方へ排出する溶融塩排出管5が設けられており、下部には、Ti原料である TiCl_4 を供給する原料供給管6が、容器内中心部に達するように分離壁4を貫通して設けられている。

[0050] 実作業では、反応容器1内に溶融塩として、Caが溶解した溶融 CaCl_2 液が保持される。その液面は、溶融塩排出管5より高く、分離壁4の上端より低いレベルに設定される。分離壁4の内側では、溶融 CaCl_2 液の上にCaを含む溶融金属として、溶融Ca液が保持される。

[0051] そして、この状態で、原料供給管6により、分離壁4より内側の溶融 CaCl_2 液に、 TiCl_4 を含む金属塩化物として、 TiCl_4 のガスが供給される。これにより、分離壁4より内側で、溶融 CaCl_2 液中のCaにより TiCl_4 が還元され、その溶融 CaCl_2 液中に粒子状の金属Tiが生成される。

[0052] 溶融 CaCl_2 液中に供給された TiCl_4 のガスは、多数の気泡となってその溶融 CaCl_2 液中を上昇し、溶融 CaCl_2 液との攪拌を促進することにより、反応効率を高めることができる。

[0053] 反応容器1内の分離壁4より内側の溶融 CaCl_2 液中に生成されたTi粒は、その液中を沈降して反応容器内の底部に堆積する。堆積Ti粒は、適宜、Ti排出管3から溶融 CaCl_2 液と共に下方に抜き出され、分離工程に送られる。

- [0054] 分離壁4より内側での還元反応によりCaを消費された熔融 CaCl_2 液は、分離壁4の下方を経由して分離壁4の外側を上昇し、熔融塩排出管5から排出される。排出された熔融 CaCl_2 液は電解工程へ送られる。
- [0055] 分離壁4より内側では、熔融 CaCl_2 液の上に保持された熔融Ca液から熔融 CaCl_2 液へCaが溶解し補充される。これと共に、分離壁4より内側の熔融 CaCl_2 液上へ、還元剤供給管2からCaが補充される。
- [0056] このようにして、反応容器1内で金属Tiが連続的に製造される。分離壁4より内側では、Caが溶解した熔融 CaCl_2 液を用い、その熔融 CaCl_2 液中のCaにより還元反応を行うため、反応領域が分離壁4より内側のほぼ全体に拡がり、 TiCl_4 の供給速度の増大が可能になる。これらの要因が組み合わされて、高純度のTi粒が高効率に製造されることになる。
- [0057] ここで、分離壁4は、使用前のCaを多く含む熔融 CaCl_2 液と、使用後のCaを殆ど含まない熔融 CaCl_2 液との混合を阻止して、反応効率を高めることができる。
- [0058] 一方、分離工程では、反応容器1から熔融 CaCl_2 液と共に抜き出されたTi粒が熔融 CaCl_2 液から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して熔融 CaCl_2 液を絞り取り、さらにTi粒を洗浄する。分離工程で得られた熔融 CaCl_2 液は、反応容器1から抜き出された熔融 CaCl_2 液と共に、電解工程へ送られる。
- [0059] 電解工程では、反応容器1及び分離工程から導入された熔融 CaCl_2 液が電気分解によりCaと Cl_2 ガスに分離され、Caは反応容器1内へ戻される。ここで、Caは CaCl_2 から完全分離する必要はない。 CaCl_2 と共に反応容器1内へ戻されるようにしても問題がない。反応容器1内ではCaを溶解した CaCl_2 を使用するからである。この分離操作の容易さから、Caの電解製造コストを低減することができる。
- [0060] 電解工程で発生した Cl_2 ガスは、塩化工程へ送られる。ここでは、 TiO_2 が塩化处理されることにより、 TiCl_4 が製造される。また、炭素粉末を併用することにより、副生する酸素が CO_2 の形態で排出することができる。製造された TiCl_4 は、原料供給管6により反応容器1内に導入される。このように、 CaCl_2 の循環により、還元剤であるCa及び Cl_2 ガスがサイクルされる。即ち、実質的に TiO_2 及びCの補給だけで、金属Tiが連続的に製造される。

[0061] 1-2. 第2実施形態

図3は、本発明の第1の製造方法の第2実施形態を説明する金属Ti製造装置の構成例を示す図である。第2実施形態は、還元剤供給管2を反応容器1の下部に設け、その下部から分離壁4の内側へCaを供給する点が、第1実施形態と相違する。

[0062] この実施形態では、還元剤である熔融Ca液が、熔融 CaCl_2 液との比重差により分離壁4の内側を下から上へ浮上する。この浮上過程でCaが CaCl_2 に溶解するため、Caの溶解効率が上がる。浮上した熔融Caは、熔融 CaCl_2 液の上方に溜まり、下方の熔融 CaCl_2 液へCaを溶解させる。

[0063] 1-3. 第3実施形態

図4は、本発明の第1の製造方法の第3実施形態を説明する金属Ti製造装置の構成例を示す図である。第3実施形態では、原料供給管6aの位置が異なる。即ち、他の実施形態では、原料供給管6が TiCl_4 を容器内中心部に供給する構成になっているが、第3実施形態では、分離壁4より内側の中心から偏った位置に TiCl_4 を供給する構成になっている。この構成によれば、分離壁4の内側で TiCl_4 ガスのガスリフトによる対流が熔融 CaCl_2 液に生じる。この CaCl_2 の対流により、 CaCl_2 へのCaの溶解が促進され、溶解効率が上がる。

[0064] 2. 第2の製造方法について

本発明者らは、Ca還元によるTi製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される熔融塩中のCaを経済的に補充する必要があることに着目し、その補充手段として、熔融塩を循環させ、その途中で熔融塩中のCaを増量する方法を着想した。即ち、反応容器内の還元反応でCaが消費された熔融塩を反応容器から抜き出し、反応容器の外で電気分解によりその熔融塩中にCaを生成させ、そのCaを単独又は熔融塩と共に再び還元反応容器に戻すCa源の循環サイクルを行うことにより、系外からの金属Caの補充なしに極めて経済的に金属Tiを製造することができる。

[0065] 特に、電気分解により生成されたCaを熔融塩と共に反応容器へ戻す場合は、Caを単独に取り出すことは不要となり、経済性がより一層向上する。Caは固体として単独に抽出する場合には、非常な困難を伴うが、熔融塩中にCaを生成するだけであれば比較的容易であるからである。

- [0066] 電解工程で生成されたCaを反応容器内へ導入する際のCa形態としては、Caが溶解した熔融塩が最も合理的であるが、Caが混合した熔融塩や両者の混合体でもよく、さらには金属Ca(熔融Ca、固体Caを問わず)の単体や、金属Caと熔融塩(Caの溶解、非溶解を問わず)の混合物でもよい。また、熔融塩については、前述の通り、熔融 CaCl_2 に限らず、NaClなどの他の塩との混合熔融塩であってもよい。
- [0067] OYIK法(オーイック法)の典型的な形態では、 CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩が還元工程、電解工程を循環する。ちなみに、 CaCl_2 は単独では融点が約780℃であり、その熔融塩には約1.5%のCaが溶解可能である。還元工程では、このような熔融塩中に溶解するCaによる還元反応により、反応容器内にTi又はTi合金が生成される。還元反応に伴って反応容器内の熔融塩中の溶解Caが消費され、同時に CaCl_2 が副生する。つまり溶解Ca濃度が低下し、 CaCl_2 が増加する。
- [0068] 還元反応に伴ってCa濃度が低下した熔融塩は、電解工程で電気分解され、Caを生成補充する。つまり、 CaCl_2 が分解し、溶解Ca濃度が上昇する。こうしてCa濃度が回復した熔融塩が還元工程に戻され、これが繰り返されることにより、Ti又はTi合金が製造される。ここで、Caに関して生じる現象は、基本的に循環過程での熔融塩中の溶解Ca濃度の増減だけであり、Caを単独で抽出したり補充したりする操作を必要としない。従って、高純度の金属Ti又はTi合金が高効率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造される。
- [0069] 前述の通り、OYIK法(オーイック法)においては、反応容器内の熔融塩上に熔融Ca液を保持することは、Ca層から下方の熔融塩層へCaを供給でき、反応効率を上げることができることから採用できる。
- [0070] 熔融塩上に熔融Ca液を保持する場合、熔融塩をCaの融点である838℃以上に維持することが望まれる。Ca層を熔融状態に維持するためには熔融塩の温度を838℃以下に下げることができないが、Caに他のアルカリ土類金属やアルカリ金属を混合することで、そのCa層の融点を下げることができる。
- [0071] 例えば、CaはMgと混合することで融点を516℃まで下げることができる。CaとMgの混合物から熔融塩へはCaしか溶解せず、Mgは殆ど溶解しないため、CaにMgを加えた熔融金属を使用する場合でも、熔融塩中に溶解したCaが TiCl_4 を還元すると

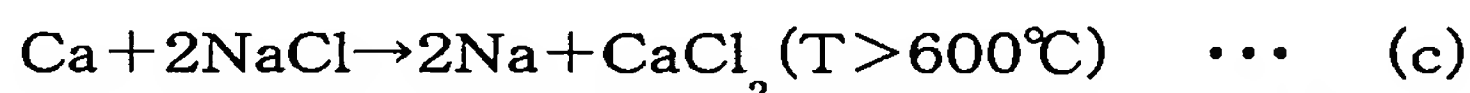
いう、本発明のTi生成反応を進行させることができる。

[0072] OYIK法(オーイック法)においては、溶融塩として基本的に融点が780℃の CaCl_2 を用いるが、 CaCl_2 -NaCl、 CaCl_2 -KClといった2元系の溶融塩や、 CaCl_2 -NaCl-KClといった3元系の溶融塩を用いることもできる。

[0073] 使用する溶融塩については、その温度を下げた方が炉材の耐久性が増し、液面からのCaや塩の蒸発を抑制できる。このため、溶融塩の温度は低い方が望ましい。溶融塩の温度を下げることによる炉材面での利点は、還元工程及び電解工程を含む全工程で得られる。加えて、電解工程では、溶融塩の温度が低くなることにより、溶解度や対流、拡散が抑制され、前述したCaのバックリアクションも抑制される。

[0074] 前記図1に示すように、溶融塩の温度を下げるためには、溶融塩として、 CaCl_2 と他の塩との混合塩を用いればよい。すなわち、 CaCl_2 の融点は単独では約780℃であり、NaClの融点は単独では800℃強であるが、これらを混合すると、融点が下がり、最低で約500℃まで下がる。そして、 CaCl_2 の混合比率が約30〜40%の範囲で、混合塩の融点は600℃以下となる。

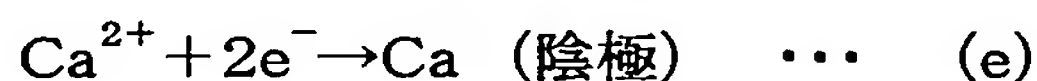
[0075] ところが、 CaCl_2 とNaClの混合溶融塩に採用する場合には、次のような現象を把握する必要がある。下記の化学式(b)、(c)に示すように、溶融塩の温度が600℃以下ではCaが生成するが、600℃超の条件ではNaが生成する。



[0076] 即ち、 CaCl_2 にNaClを混合して溶融塩の温度を下げて、600℃を超える場合は溶融塩中にNaが生成し、Caは生成しない。このため、 CaCl_2 にNaClを混合して溶融塩の温度を下げる場合は、融点が600℃以下になるようにNaClを混合し、且つその混合溶融塩の温度を600℃以下に管理することが必要になる。そうしないと、溶融塩中に溶解Caが存在しなくなり、Caによる還元反応が進行しない。

[0077] 溶融塩中にCaが存在することは、還元工程では不可欠であるが、Caを補充する電解工程では、逆にこれが障害となる。即ち、電解工程では、下記の化学式(d)、(e)に示す反応が進行するが、陽極の近傍でCaが存在すると、生成した Cl_2 と反応して CaCl_2 に戻るバックリアクションにより、電流効率が低下する。このため、電解槽内を

仕切る隔膜の設置等と合わせて、電解工程へ導入する溶融塩中の未反応のCaを可能な限り低減することが望まれる。



[0078] ここで、Caは溶融塩に溶解するが、Naは溶融塩に溶解しない。また、溶融塩の温度が600℃を超えると、Caに代わってNaが生成する。この二つの現象を組合せるならば、電解工程へ導入する溶融塩中の未反応Caを低減することが可能になる。即ち、反応容器から抜き出した600℃以下の溶融塩を、電解工程へ送る前に一旦600℃超に昇温するのである。

[0079] そうすると、溶融塩中の未反応CaからNaに変化し、しかも、そのNaは溶融塩から分離した状態になる。このため、Naを溶融塩から分離除去することが可能となり、そのNaを分離してから溶融塩を電解工程へ導入するならば、未反応還元剤がNaの形で除去され、電解工程で溶融塩を再度600℃以下に降温しても、Caの再生成は阻止される。つまり、還元工程と電解工程の間で溶融塩を600℃超に一時的に加熱して、分離析出したNaを除去するならば、その溶融塩中の未反応Caを除去することができる。

[0080] 2-1. 第1実施形態

図5は、本発明の第2の製造方法の第1実施形態を説明する金属Ti製造装置の構成例を示す図である。第1実施形態では、還元工程を行う反応容器1と、電解工程を行う電解槽7とが使用される。反応容器1は、Ca供給源としての溶融塩を保持する。この溶融塩は、Caが比較的多量に溶解したCaリッチの溶融 CaCl_2 である。 CaCl_2 は融点が約780℃であり、その溶融塩はその融点以上に加熱されている。

[0081] 反応容器1では、容器内の溶融塩中にガス状の TiCl_4 が分散して注入されることにより、これが溶融塩中の溶解Caにより還元され、粒子状の金属Tiが生成される。生成されたTi粒は比重差により、逐次、反応容器1の底部に溜まる。

[0082] 反応容器1の底部に溜まるTi粒は、その底部に存在する溶融塩と共に、反応容器1から抜き出され、Ti分離工程に送られる。Ti分離工程では、反応容器1から溶融塩と共に抜き出されたTi粒が溶融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して

熔融塩を絞り取り、さらにTi粒を洗浄する。Ti分離工程で得られたTi粒は、熔融されTiインゴットとされる。

[0083] 一方、Ti分離工程でTi粒から分離された熔融塩は使用済みの熔融塩であり、Caが消費され、Ca濃度が低下している。この熔融塩は、反応容器1から別途抜き出された使用済みの熔融塩と共に、電解槽7へ送られる。

[0084] 電解槽7では、熔融塩である熔融 CaCl_2 が陽極8と陰極9の間で電気分解され、陽極8の側で Cl_2 ガスが発生し、陰極9の側でCaが生成される。陰極9の側で生成したCaが、陽極8の側で発生した Cl_2 ガスと再結合するバックリアクションを防止するために、電解槽7には、陽極8の側と陰極9の側を隔てる隔膜10が設けられている。

[0085] Ti分離工程からの熔融塩は、陽極8の側に導入される。隔膜10は、例えば多孔質のセラミックスであり、陽極8の側から陰極9の側への熔融塩の流動を許容すると同時に、陰極9の側で生成したCaが陽極8の側へ移動するのを抑制し、バックリアクションを防止する。

[0086] 陰極9の側でCaを生成補充し、Caリッチとなった熔融塩は反応容器1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。一方、陽極8の側で発生した Cl_2 ガスは塩化工程へ送られる。塩化工程では、 TiO_2 が塩化处理されることにより、Ti原料である TiCl_4 が生成される。生成された TiCl_4 は反応容器1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

[0087] このように、第1実施形態では、熔融塩(Caが溶解した熔融 CaCl_2)が還元工程(反応容器1)、分離工程及び電解工程(電解槽7)を循環し、還元工程(反応容器1)で消費されたCaが電解工程(電解槽7)で補充される操作を繰り返すことにより、還元工程(反応容器1)でTi製造が継続される。換言すれば、固体Caの補充も取り出しも行わず、単なる熔融塩中のCa濃度の調整操作だけで、Ca還元による高品質なTi粒が連続的に製造することができる。

[0088] なお、熔融塩の温度は、いずれの工程でも CaCl_2 の融点(約780℃)より高い温度に管理されている。

[0089] 2-2. 第2実施形態

図6は、本発明の第2実施形態を説明する金属Ti製造装置の構成例を示す図であ

る。第2実施形態は、第1実施形態と比べて次の点が相違する。溶融塩として CaCl_2 と NaCl の混合物を使用する。 CaCl_2 と NaCl は、融点が 600°C 以下になる比率で混合し、その融点以下、即ち 600°C 以下の溶融塩とする。より具体的には、還元工程(反応容器1)及び電解工程(電解槽7)では、その混合溶融塩を 600°C 以下に保持し、Ti分離工程では、その混合溶融塩を 600°C 超に保持する。

- [0090] 還元工程(反応容器1)及び電解工程(電解槽7)で溶融塩の温度を 600°C 以下に保持する低温還元及び低温電解を行うことにより、炉材の寿命が延び、炉材コストの低減も可能となる。また、溶融塩が CaCl_2 と NaCl の混合物であるにもかかわらず、還元剤金属としてCaが発現し(化学式(b)、(c)参照)、還元工程(反応容器1)ではCaによる還元反応が進行し、電解工程(電解槽7)ではCaの生成補充が進行する。
- [0091] CaはMgと比べて反応性が高いことから、操業生産ではCaに長期間耐える炉材の開発が重要な技術課題となるが、低温還元及び低温電解により溶融塩の操業温度が下がることにより、炉材に対する負荷が軽減され、この課題の解決に向けて大きな進展が期待できる。
- [0092] 一方、Ti分解工程では、反応容器1から溶融塩がTi粒と共に、また単独で分解槽11内へ抜き出される。分解槽11内では、反応容器1及び電解槽7と異なり、溶融塩の温度が 600°C 超に管理される。これにより、溶融塩中の還元剤金属が溶解Ca(未反応のCa)からNaに代わる(化学式(b)、(c)参照)。
- [0093] NaはCaと異なり溶融塩に溶解せず、溶融塩上に浮上し、溶融塩から分離する。還元剤金属が除去された溶融塩は電解槽7へ送られ、ここで 600°C 以下に温度管理されるが、還元剤金属がNaの形で除去されていることにより、Caは再生成しない。よって、未反応Caの混入によるバックリアクション及びこれによる電流効率の低下が防止される。
- [0094] 溶融塩からNaの形で分離された還元剤金属は、反応容器1に戻される。反応容器1では、その溶融塩が 600°C 以下に冷却されるため、NaがCaに代わり、Caが補充される。図6に示すTi分離工程は、Na分離工程を兼ねており、電解工程へ送る溶融塩中の未反応CaをNaに変えて除去して、そのCaの電解工程への侵入を阻止すると同時に、そのCaを電解工程を経ずに還元工程へ還流させるのである。これにより、

合理的、経済的な操業が可能となる。

[0095] なお、分解槽11内の熔融塩の温度を、反応容器1及び電解槽7と同じ600℃以下にすることも当然可能であり、その場合は、未反応Caの除去ができない反面、炉材の耐久性の面では有利となる。

[0096] 3. 第3、第4の製造方法について

Ca還元によるTi製造方法において TiCl_4 をCaで還元する際に、 TiCl_3 や TiCl_2 などが生成する場合があります、金属Tiの回収効率が低下する。また、 TiCl_3 や TiCl_2 の生成に伴い熔融塩中にTiイオン(Ti^{3+} 、 Ti^{2+})が混入した場合、容易には除去できず、Ca濃度が低下した熔融塩を電気分解によりCaと Cl_2 に分離する電解工程でCa生成歩留まりが低下し、連続的なTi製造に支障が生じる場合があることが判明した。

[0097] 本発明者らは、この問題を解決するために更に検討を重ねたところ、以下の(1)～(4)の新たな知見を得ることができた。

(1) 反応容器内の熔融塩において、Caが検出されない場合(即ち、Ca濃度(質量%)が0%の場合)、熔融塩中での TiCl_3 や TiCl_2 などの生成が顕著になる。

(2) TiCl_3 や TiCl_2 などの生成は熔融塩の温度に依存し、熔融塩の温度が高すぎても、低すぎても、 TiCl_3 や TiCl_2 などの生成が顕著になり、Tiの生成効率が低下する。熔融塩の最適温度範囲は、500～1000℃である。

(3) 熔融塩のCa濃度と温度の関係については、Ca濃度が低く、熔融塩が高温の場合 TiCl_3 や TiCl_2 などが生成しやすく、Ca濃度が高く、熔融塩の温度が前記最適温度範囲内の低温側で TiCl_3 や TiCl_2 などの生成が抑制される。

(4) さらに、熔融塩のCa濃度C(質量%)と温度T(℃)が下記(1)式の関係能满足する場合、Tiの生成効率を高めることができる。

$$C \geq 0.002 \times T - 1.5 \quad \dots \quad (1)$$

[0098] 即ち、 TiCl_4 をCaで還元する際に、熔融塩のCa濃度及び熔融塩の温度を制御することにより TiCl_3 や TiCl_2 などの生成を抑制し、Tiの生成効率を向上させることができる。また、これによって、電解工程へ輸送される熔融塩中のTiイオン(Ti^{3+} 、 Ti^{2+})量を減少させることが可能となり、電解工程でCa生成歩留まりの低下を抑制することができる。

[0099] 3-1. 第3の製造方法の実施形態

前記図2に示した金属Tiの製造装置の構成例を用いて、本発明の第3の製造方法の実施形態を説明する。まず、第3の製造方法では、Caが溶解した熔融 CaCl_2 液を反応容器1内に保持し、その熔融 CaCl_2 液中のCaに、原料供給管6から供給した TiCl_4 のガスを反応させ、熔融 CaCl_2 液中にTi粒を生成させる「還元工程」を含む。

[0100] 保持する熔融 CaCl_2 液の液面は、熔融塩排出管5より高く分離壁4の上端より低いレベルに設定する。熔融塩としては、通常、融点が 780°C の熔融 CaCl_2 を用いるが、熔融塩の温度は低い方が望ましいことから、熔融塩として、 CaCl_2 と他の塩との混合塩を用いることができ、例えば NaCl との混合塩にすれば、その融点を 500°C 程度まで下げることができる。

[0101] 前記図2に示す構成では、分離壁4の内側の熔融 CaCl_2 液上に熔融Ca液を保持することにより、Caを CaCl_2 に溶解させている。これにより、Ca層から下方の CaCl_2 層へCaを供給でき、反応効率を上げることが可能となる。 TiCl_4 のガス(気泡)がCa層まで達すれば、その熔融Ca液中でも還元反応が可能となるので、この点からも反応効率を高めることが可能となる。

[0102] 熔融 CaCl_2 液上にCa層を熔融状態に維持するためには、熔融塩の温度をCaの融点(838°C)以下に下げることができないが、Caに他のアルカリ土類金属やアルカリ金属を混合することにより、そのCa層の融点を下げることができる。例えば、CaはMgと混合することにより、融点を 516°C まで下げることができる。また、分離壁4より内側では、熔融 CaCl_2 液の上に保持された熔融Ca液から熔融 CaCl_2 液へCaが溶解し、補充されると共に、分離壁4より内側の熔融 CaCl_2 液へ還元剤供給管2を経てCaが補充される。

[0103] このように反応容器1内に保持された熔融 CaCl_2 液中に原料供給管6から TiCl_4 のガスを供給して、熔融塩中のCaと反応させる。これにより、 TiCl_4 が還元され、分離壁4より内側の熔融 CaCl_2 液中に粒子状の金属Tiが生成する。

[0104] この例では、ガス状態の TiCl_4 を直接熔融 CaCl_2 液中へ吹き込むことにより供給している。吹き込まれた TiCl_4 のガスは、多数の微細な気泡となって熔融 CaCl_2 液中を上昇するので、熔融 CaCl_2 液との接触効率が高く、熔融 CaCl_2 液の攪拌も促進されるの

で、高い反応効率が得られる。更に、反応を広い領域で行わせることができる。

- [0105] 第3の製造方法では、還元工程に続いて、熔融 CaCl_2 液中に生成したTi粒を前記熔融 CaCl_2 液から分離する「分離工程」を含む。熔融 CaCl_2 液中に生成したTi粒の熔融 CaCl_2 液からの分離は、反応容器内で行うことも可能であり、そのような実施形態を採ってもよい。しかし、その場合は操業がバッチ方式となるので、連続方式を可能とし、生産性を高めるためには、生成するTiを熔融 CaCl_2 液と共に反応容器外へ抜き取り、容器外で両者を分離するのが望ましい。生成するTiが粒子状なので、機械的な分離方法で容易に分離することができる。
- [0106] 反応容器1の底部に堆積したTi粒は、Ti排出管3から熔融 CaCl_2 液と共に下方に抜き出され、分離工程へ送られる。分離工程では、反応容器1から熔融 CaCl_2 液と共に抜き出されたTi粒を熔融 CaCl_2 液から分離する。例えば、Ti粒を含む熔融 CaCl_2 液を円筒状の孔あき筒体を導入し、圧縮して熔融 CaCl_2 液を絞り取り、Ti粒を押し固める方法を用いればよい。分離された熔融 CaCl_2 液は、電解工程へ送られる。
- [0107] 第3の製造方法では、 TiCl_4 をCaで還元する際に、反応容器1内の熔融塩(この場合は、熔融 CaCl_2 液)のCa濃度C(質量%)が、 $C > 0$ 質量%、熔融塩の温度が $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内にある条件下で還元反応を行わせる。
- [0108] このような条件下で還元反応を行わせるのは、 TiCl_4 のCaによる還元反応が進行する過程で TiCl_3 や TiCl_2 などが生成する場合があるが、それらの生成を防止してTiの回収効率の低下を抑えるためである。さらに、熔融 CaCl_2 液に TiCl_3 や TiCl_2 が溶解していると、後述する電解工程で、電極にTiが析出し、また、 Ti^{2+} が Ti^{3+} へ酸化されるアノード反応と、その逆のカソード反応が起こり、Ca生成歩留まりが低下するという問題も生じるが、このCa生成歩留まりの低下を抑制するためである。
- [0109] 上記の条件で、反応容器1内の熔融塩のCa濃度C(質量%)を、 $C > 0$ 質量%とするのは、熔融塩の温度が低く、およそ 800°C 未満の場合は、 TiCl_3 や TiCl_2 などが生成する反応速度も低下するので、Ca濃度が低くても、Caが存在しておりさえすれば(つまり、Ca濃度Cが、 $C > 0$ 質量%であれば)、 TiCl_4 のTiへの還元反応が生じるからである。
- [0110] 熔融塩の下限温度を 500°C とするのは、例えば、 CaCl_2 と NaCl との混合塩では、そ

の融点を最低で500℃程度まで下げ得るからである。また、上限温度を1000℃とするのは、熔融塩の温度は少しでも高い方が反応速度を高めてTiの製造効率の向上を図ることができるが、上限温度が1000℃を超えると、反応容器として使用できる材料の選定が極めて困難になるからである。

- [0111] 図7は、 TiCl_4 を熔融 CaCl_2 液中のCaで還元する際のCa濃度と熔融 CaCl_2 液温度との関係を示す図である。図7に示す関係によれば、さらに、熔融 CaCl_2 液のCa濃度C(質量%)を、 $C \geq 0.005$ 質量%、熔融塩の温度を550～950℃であり、前記Ca濃度と温度との関係が下記(1)式を満たす条件下で還元反応を行わせることにより、前述の還元工程におけるTi回収効率の低下及び電解工程におけるCa生成歩留まりの低下をより効果的に抑制することができることから望ましい。

ただし、(1)式において、Tは反応容器内の熔融塩の温度(℃)である。

$$C \geq 0.002 \times T - 1.5 \quad \dots \quad (1)$$

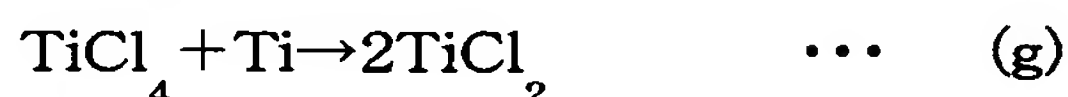
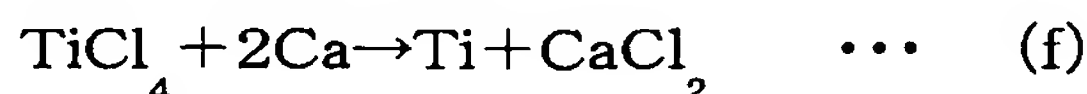
- [0112] 上記図7は、前記図2に示した構成を有する反応容器において、熔融 CaCl_2 液の温度を800℃又は900℃に保持し、一定量の TiCl_4 ガスを供給し、熔融 CaCl_2 液のCa濃度を種々変更して、 TiCl_4 のCaによる還元反応を行わせ、 TiCl_3 及び TiCl_2 の生成の有無を調査して得られた図である。

- [0113] 上記図7で斜線を付した範囲が、望ましい条件となるが、熔融塩の温度は、前記のように500℃程度まで下げることが可能ではあるが、実用的には550℃程度が下限になると考えられ、950℃を超えると、反応容器として使用できる材料の選定が困難になる。従って、550～950℃を熔融塩の温度の望ましい範囲とした。

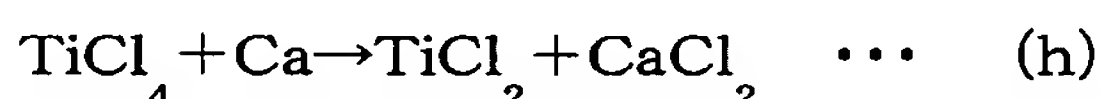
- [0114] Ca濃度と温度との関係を前記(1)式で規定するのは、実験に基づく調査結果によるもので、図中に示した○印は実測値である。上記図7の斜線を付した範囲の右下部分における右上がりの線(800～950℃の範囲の符号Aを付した線)が、(1)式で表される範囲の下限に該当する。

- [0115] なお、ここで生じる反応について考察すると、前記右上がりの線A及びその延長線(図中に破線で表示)から上方(Ca濃度が高い領域)では、 TiCl_4 の還元に必要なCaが十分に供給されるので、下記化学式(f)式の反応が生じ、金属Tiが生成するが、前記右上がりの線A及びその延長線よりも下方(Ca濃度が低い領域)では、下記化

学式(g)式の反応も同時に起こり、一旦還元され生成したTiが再度酸化され、 TiCl_2 が生成すると考えられる。



[0116] また、浴温が800℃以下のCa濃度が低い領域では、Caの絶対量が少なく、主として下記化学式(h)の反応により TiCl_2 が生成する場合もあると推察される。



上記(g)、(h)の反応については、Ca濃度C(質量%)が、 $C > 0$ 質量%の条件の下では、下記化学式(i)の反応により最終的にはTiが生成する。



[0117] 3-2. 第4の製造方法の実施形態

本発明の第4の製造方法の実施形態を前記図2に示した金属Tiの製造装置の構成例を用いて説明する。本発明の第4の製造方法では、第3の製造方法に比べ、Ti粒の生成に伴ってCa濃度が低下した熔融塩を電解することによりCa濃度を高める電解工程を含むとともに、電解工程で生成されたCa濃度が高まった熔融塩を還元工程で TiCl_4 の還元を用いることが付加されている。

[0118] 前述の通り、反応容器内の熔融 CaCl_2 液中での還元反応が進行すると、熔融 CaCl_2 液中のCaが消費され、Tiが生成すると同時に、 CaCl_2 が副生する。熔融 CaCl_2 液上に保持された熔融Ca液でTiが生成するときも、 CaCl_2 が副生する。そのため、熔融 CaCl_2 液中のCa濃度が低下し、反応の効率的な進行が阻害される。

[0119] このため、第4の製造方法では、反応の進行に伴い副生する CaCl_2 を反応容器外へ抜き出す。具体的には、反応容器1内の分離壁4より内側での還元反応によりCaが消費されるに伴い副生した CaCl_2 を含む熔融 CaCl_2 液は、分離壁4の下方を經由して分離壁4の外側を上昇し、熔融塩排出管5から排出され、電解工程へ送られる。

[0120] このため、第4の製造方法は、Ca濃度が低下した熔融塩を電解する工程を備えており、副生する CaCl_2 による前記Ca濃度の低下、反応の進行阻害等の懸念はない。この第4の製造方法においては、電解に供する熔融塩は、熔融塩排出管5から抜き出した熔融塩でもよいし、前述の分離工程において、生成するTiを熔融 CaCl_2 液と

共に反応容器外へ抜き出してTiを分離した後の熔融塩でもよい。もちろん、それら両方の熔融塩でもよい。また、熔融塩(CaCl_2)を反応容器外へ抜き出さず、反応容器内で電解処理することも可能である。

[0121] 「電解工程」は、Ti粒の生成に伴ってCa濃度が低下した熔融塩を電解することによりCa濃度を高める工程で、電解工程で生成されたCa濃度が高まった熔融塩は還元工程で TiCl_4 の還元に使われる。

[0122] 前記図2に示した装置構成に沿って説明すると、反応容器1から熔融塩排出管5を経て送られてきた熔融 CaCl_2 液及び分離工程から送られてきた熔融 CaCl_2 液が電気分解によりCaと Cl_2 ガスに分離され、Caは還元剤供給管2を経て反応容器1内へ戻される。この場合、Caは CaCl_2 から完全に分離する必要はなく、 CaCl_2 と共に戻してもよい。反応容器1内では、Caが溶解した熔融 CaCl_2 液を使用するからである。

[0123] 第4の製造方法は、電解工程を備えているので、 CaCl_2 をCaと Cl_2 とに電気分解し、生成されたCaを反応容器内でのTiの生成反応に使用することができる。この場合、前述したように、 CaCl_2 を一旦反応容器外へ抜き出し、電解する方法を採ることもできる。また、 CaCl_2 を反応容器外へ抜き出さず、例えば、反応容器と電解槽を一体化させ、反応容器に電解槽としての機能をもたせて副生する CaCl_2 を反応容器内で電解処理することも可能である。

[0124] 即ち、第4の製造方法では、Ca濃度が低下した熔融塩を電解することによりCa濃度を高める電解工程を含んでいるので、還元工程、分離工程及び電解工程が連携したサイクルを構成し、 TiCl_4 の還元剤であるCaを循環させて、Ca還元によるTiの製造を連続的に行うことができる。

[0125] また、第4の製造方法では、電解工程で生成された Cl_2 を TiO_2 に反応させて TiCl_4 を生成する塩化工程を含み、塩化工程で生成された TiCl_4 を反応容器内でのTiの生成反応に使用する実施形態を採ることができる。

[0126] 前記図2に示した装置構成では、このような実施形態を採り得るように構成されている。即ち、電解工程で生成した Cl_2 ガスを塩化工程へ送り、炭素(C)を加えて、 TiO_2 を高温で Cl_2 と反応させ、 TiO_2 を塩化する。製造された TiCl_4 は、原料供給管6を介して反応容器1内へ導入し、Tiの生成反応に使用する。Cを加えるので、 CO_2 が副生

する。

- [0127] 第4の製造方法では、この塩化処理の工程を組み込むことにより、 TiCl_4 の還元により副生する CaCl_2 を再利用して、還元剤であるCa及び塩化処理に必要な Cl_2 ガスを循環させ、 TiO_2 及びCを補給するだけで金属Tiを連続的に製造することができる。
- [0128] 第4の製造方法においても、 TiCl_4 をCaで還元する際に、反応容器1内の熔融塩のCa濃度C(質量%)が、 $C > 0$ 質量%、熔融塩の温度が $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内で還元反応を行わせる必要がある。
- [0129] このような規定を設けるには、Ca還元反応が進行する過程で TiCl_3 や TiCl_2 などの生成を防止し、また、生成した TiCl_3 や TiCl_2 は速やかに残留するCaと反応しTiとなる反応を促進して、Tiの回収効率を向上させるとともに、電解工程でのCa生成歩留まりの低下を抑制するためである。
- [0130] さらに、前記図7に示すように、熔融 CaCl_2 液のCa濃度C(質量%)を、 $C \geq 0.005$ 質量%、熔融塩の温度を $550 \sim 950^\circ\text{C}$ であり、前記Ca濃度と温度との関係が下記(1)式を満たす条件とすれば、前述の還元工程におけるTi回収効率の低下及び電解工程におけるCa生成歩留まりの低下をより効果的に抑制することができる。

$$C \geq 0.002 \times T - 1.5 \quad \dots \quad (1)$$

産業上の利用の可能性

- [0131] 本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法は、 TiCl_4 を還元する方法であり、高純度の金属Ti又はTi合金を製造できる。その還元剤にCaを使用し、特に、 CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中のCaに TiCl_4 を含む金属塩化物を反応させて熔融 CaCl_2 液中にTi粒又はTi合金粒を生成させるので、Tiの原料である TiCl_4 の供給速度を増大することができ、さらに、操業の連続化が可能となり、高純度の金属Ti又はTi合金を能率よく経済的に製造できる。しかも、高価な金属Caの補充、反応性が強く取り扱いが難しいCaを単独で取り扱う操作が不要になる。これにより、工業上のTi又はTi合金の製造方法として、広く適用することが可能になる。

請求の範囲

- [1] CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中のCaに TiCl_4 を含む金属塩化物を反応させて前記熔融塩中にTi粒又はTi合金粒を生成させる還元工程と、
前記熔融塩中に生成されたTi粒又はTi合金粒を前記熔融塩から分離する分離工程とを含むCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [2] 前記 CaCl_2 を含む熔融塩が、 CaCl_2 及びNaClを含む熔融塩である請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [3] 前記 TiCl_4 を含む金属塩化物が、 TiCl_4 及び他の金属塩化物を含む混合ガスである請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [4] 反応容器内の熔融塩上にCaを含む熔融金属を保持することにより、その熔融金属から下方の熔融塩へCaを供給する請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [5] 前記Caを含む熔融金属が、Ca及びMgを含む熔融金属である請求項4に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [6] Ti又はTi合金の生成に伴って副生する CaCl_2 を反応容器外へ抜き出す請求項1に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [7] 反応容器外へ抜き出された CaCl_2 をCaと Cl_2 とに電気分解する電解工程を含み、電解工程で生成されたCaを反応容器内でのTi又はTi合金の生成反応に使用する請求項6に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [8] Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、
 CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中のCaに TiCl_4 を含む金属塩化物を反応させて前記熔融塩中にTi粒又はTi合金粒を生成させる還元工程と、
前記Ti粒又はTi合金粒の生成に使用された熔融塩を前記反応容器の外へ抜き出す排出工程と、
前記反応容器内又は反応容器外で前記Ti粒又はTi合金粒を熔融塩から分離するTi分離工程と、

前記反応容器外へ抜き出された溶融塩を電気分解してCaを生成させる電解工程と、

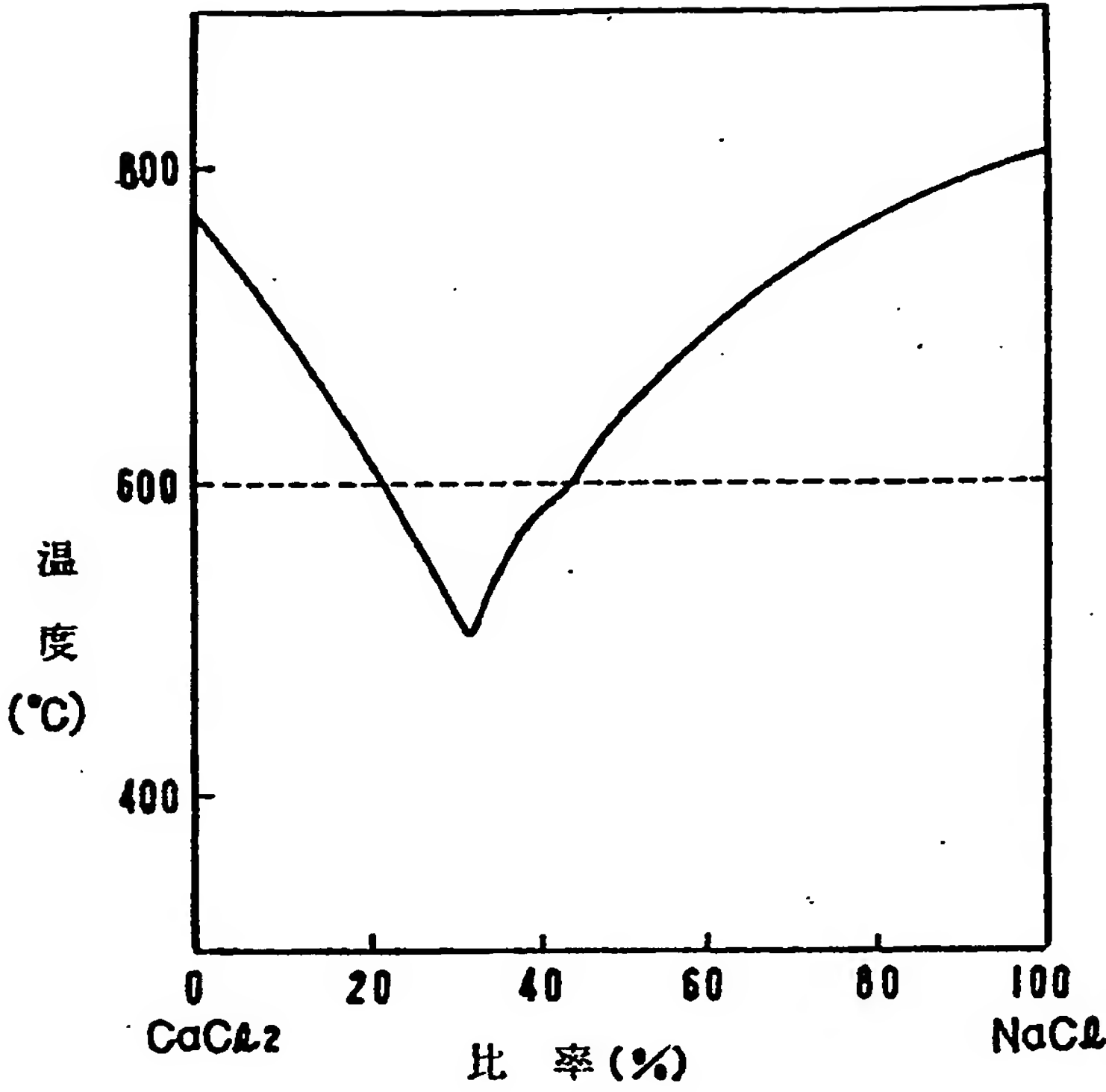
前記電気分解により生成されたCaを単独又は溶融塩と共に前記反応容器内へ導入する戻し工程とを含みCa源を循環することを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

- [9] 前記戻し工程では、電気分解により生成されたCaを溶融塩に溶解させて前記反応容器内へ導入する請求項8に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [10] 前記排出工程では、反応容器内に生成されたTi粒又はTi合金粒を前記溶融塩と共に反応容器外へ抜き出し、前記Ti分離工程では、反応容器外へ抜き出された溶融塩から前記Ti粒又はTi合金粒を分離し、前記電解工程では、前記Ti粒又はTi合金粒が分離除去された溶融塩を電気分解する請求項8に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [11] 前記電解工程で副生する Cl_2 を TiO_2 に反応させて TiCl_4 を生成する塩化工程を含み、塩化工程で生成された TiCl_4 を反応容器内でのTi又はTi合金の生成反応に使用する請求項8に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [12] 前記溶融塩は、 CaCl_2 及びNaClを含む混合溶融塩である請求項8に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [13] 前記混合溶融塩は、融点が 600°C 以下となる比率で CaCl_2 及びNaClを含み、少なくとも前記還元工程では、その混合溶融塩を融点以上かつ 600°C 以下に保持する請求項12に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [14] 前記反応容器から抜き出した溶融塩を、前記電解工程へ供給する前に 600°C 超に保持してNaを生成させ、生成したNaを分離除去するNa分離工程を含む請求項13に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [15] 前記 TiCl_4 を含む金属塩化物は、 TiCl_4 及び他の金属塩化物を含む混合物ある請求項8に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。
- [16] 反応容器内の溶融塩上にCaを含む溶融金属を保持することにより、その溶融金属から下方の溶融塩へCaを供給する請求項8に記載のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法。

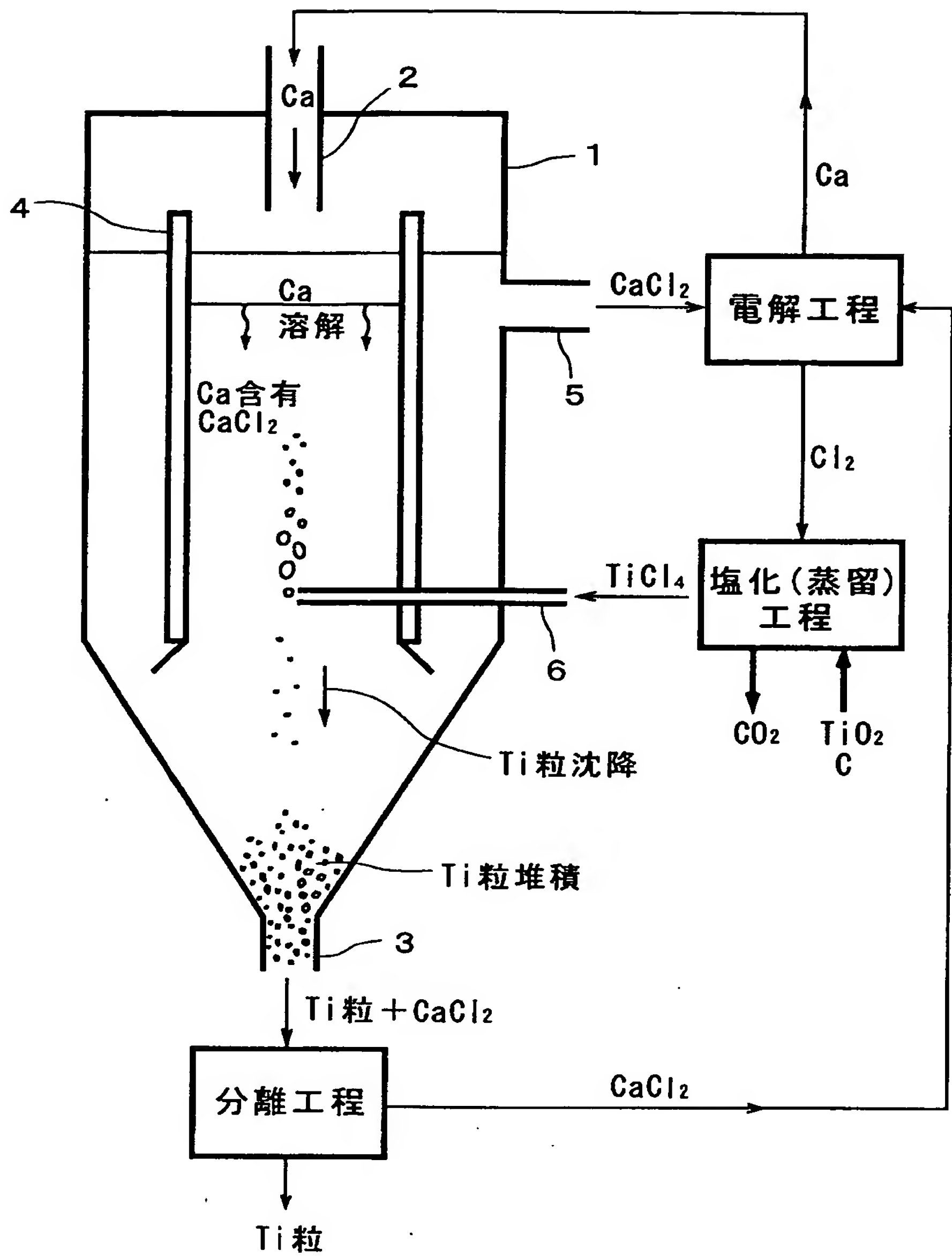
- [17] CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中のCaに TiCl_4 を反応させて前記熔融塩中にTi粒を生成させる還元工程と、
前記熔融塩中に生成されたTi粒を前記熔融塩から分離する分離工程とを含むCa還元によるTiの製造方法であって、
前記反応容器内の熔融塩のCa濃度C(質量%)が、 $C > 0$ 質量%、熔融塩の温度が500～1000℃であることを特徴とするCa還元によるTiの製造方法。
- [18] CaCl_2 を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応容器内に保持し、その熔融塩中のCaに TiCl_4 を反応させて前記熔融塩中にTi粒を生成させる還元工程と、
前記熔融塩中に生成されたTi粒を前記熔融塩から分離する分離工程と、
Ti粒の生成に伴ってCa濃度が低下した熔融塩を電解することによりCa濃度を高める電解工程とを含み、
電解工程で生成されたCa濃度が高まった熔融塩を還元工程で TiCl_4 の還元を用いるCa還元によるTiの製造方法であって、
前記反応容器内の熔融塩のCa濃度C(質量%)が、 $C > 0$ 質量%、熔融塩の温度が500～1000℃であることを特徴とするCa還元によるTiの製造方法。
- [19] 前記反応容器内の熔融塩のCa濃度C(質量%)が、 $C \geq 0.005$ 質量%、熔融塩の温度が550～950℃であり、前記Ca濃度C(質量%)と熔融塩の温度との関係が下記(1)式を満たす請求項17または18に記載のCa還元によるTiの製造方法。
- $$C \geq 0.002 \times T - 1.5 \quad \dots \quad (1)$$
- ただし、T:反応容器内の熔融塩の温度(℃)
- [20] 前記 CaCl_2 を含む熔融塩が、 CaCl_2 及びNaClを含む熔融塩である請求項17または18に記載のCa還元によるTiの製造方法。
- [21] Tiの生成に伴って副生する CaCl_2 を反応容器外へ抜き出す請求項17に記載のCa還元によるTiの製造方法。
- [22] 反応容器外へ抜き出された CaCl_2 をCaと Cl_2 とに電気分解する電解工程を含み、電解工程で生成されたCaを反応容器内でのTiの生成反応に使用する請求項21に記載のCa還元によるTiの製造方法。
- [23] 電解工程で生成された Cl_2 を TiO_2 に反応させて TiCl_4 を生成する塩化工程を含み、

塩化工程で生成された TiCl_4 を反応容器内でのTiの生成反応に使用する請求項18
に記載のCa還元によるTiの製造方法。

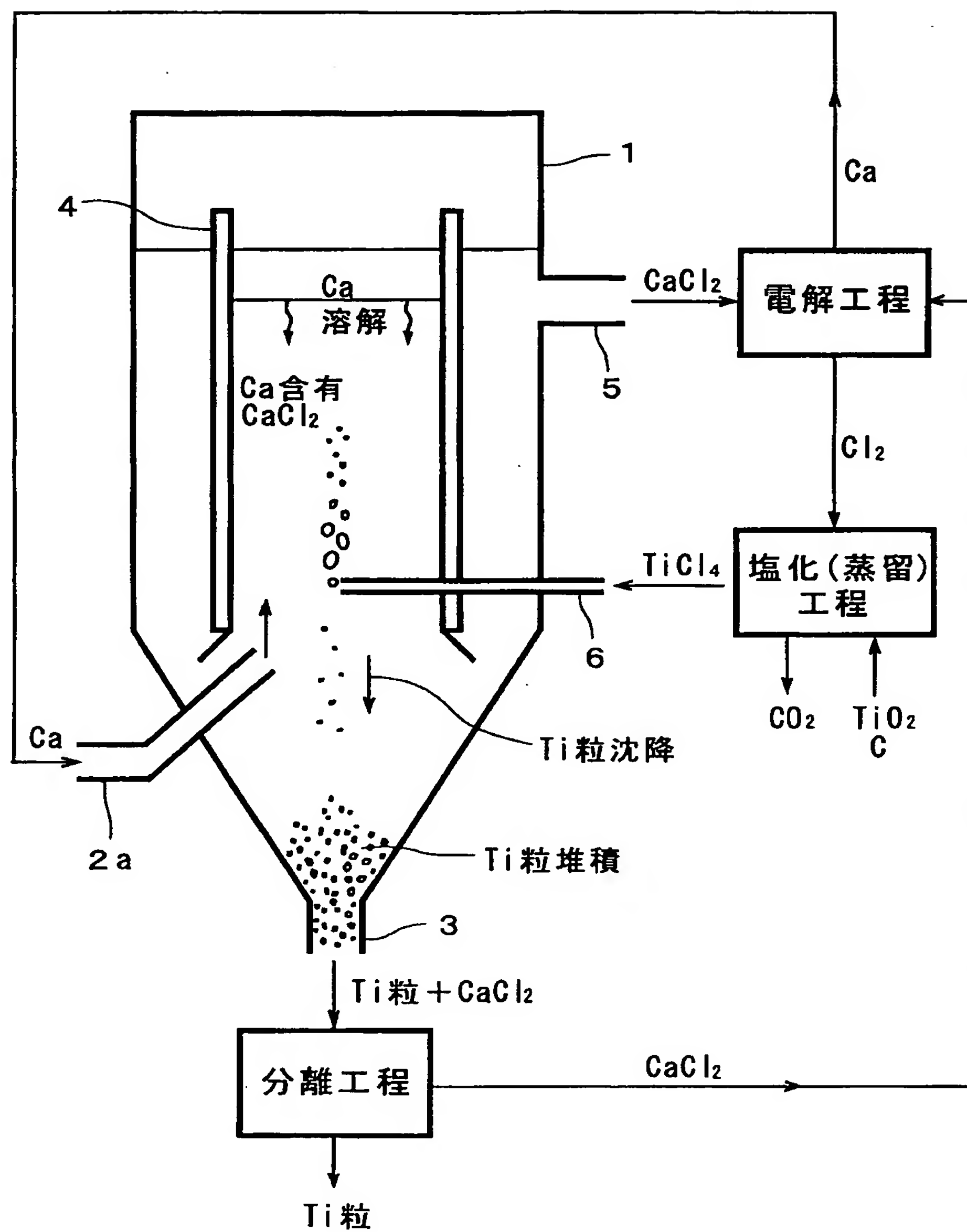
[図1]



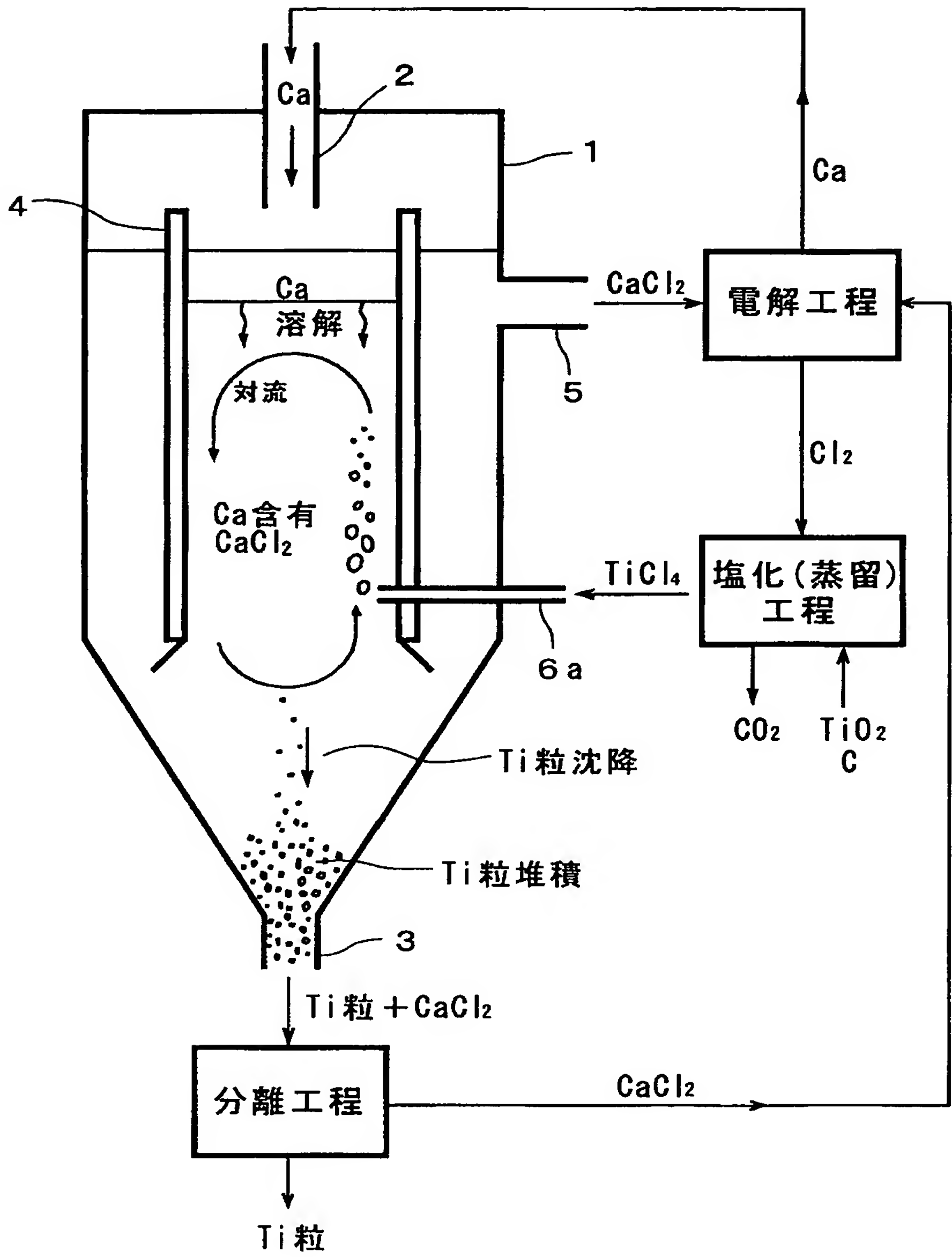
[図2]



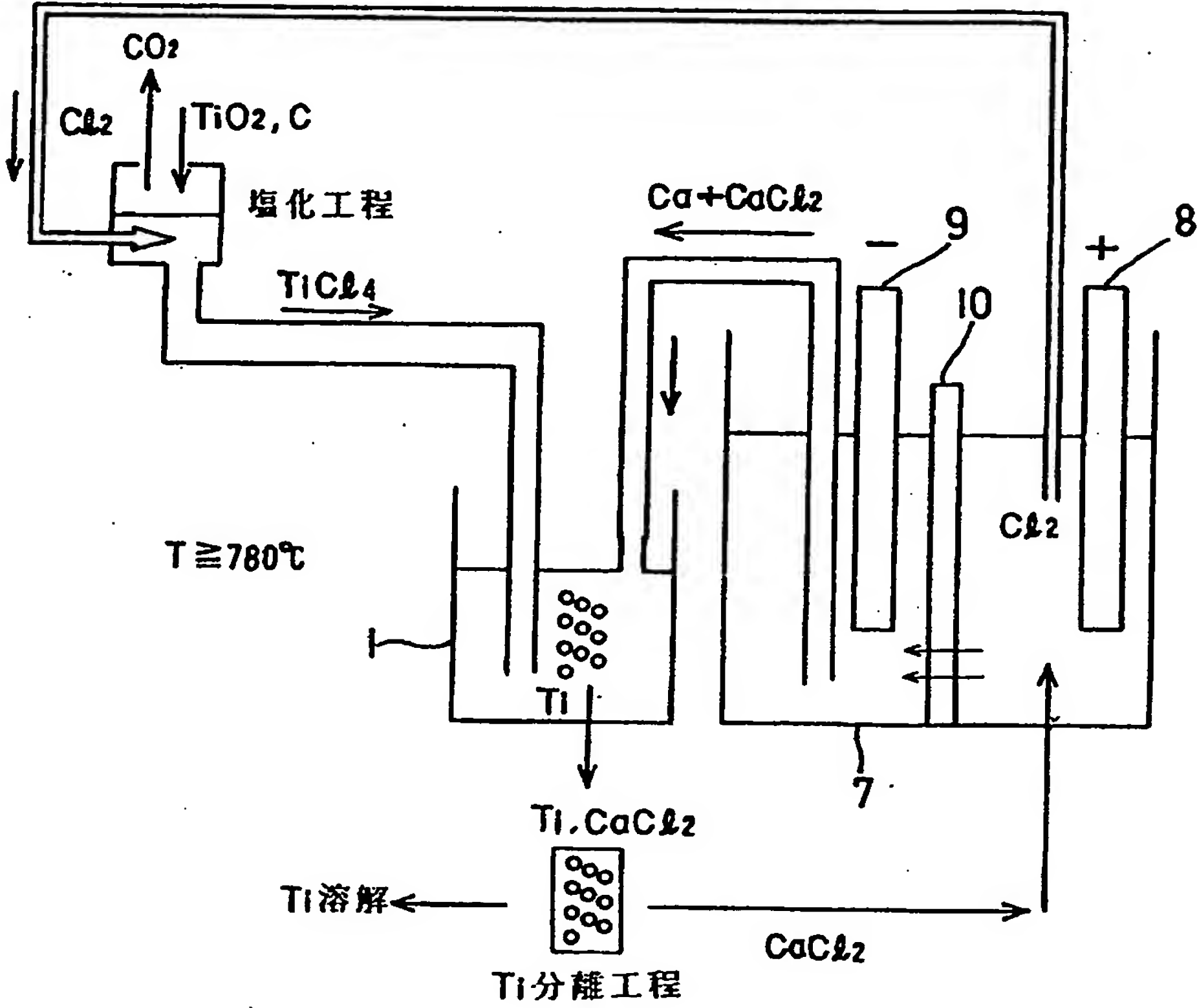
[図3]



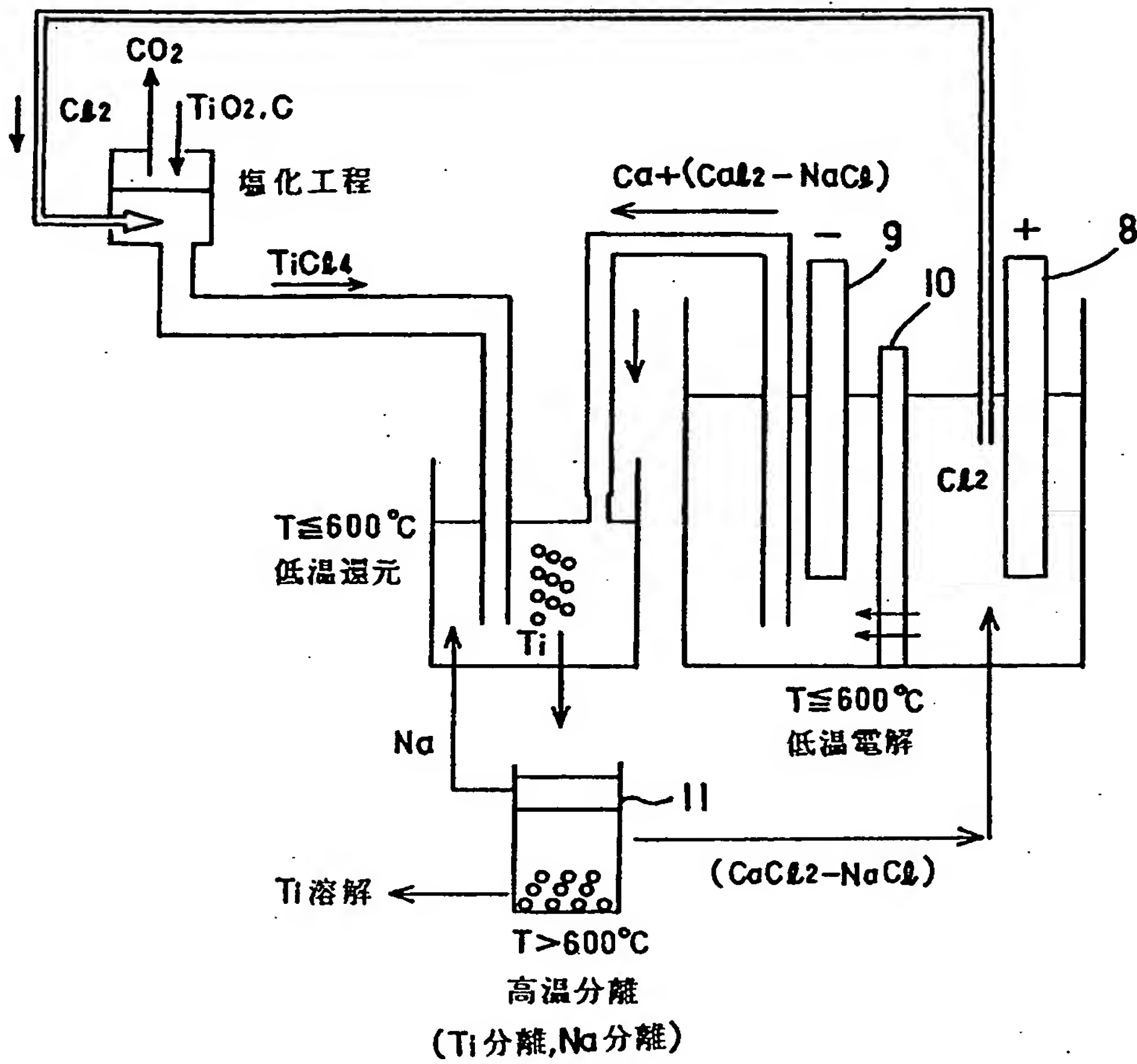
[図4]



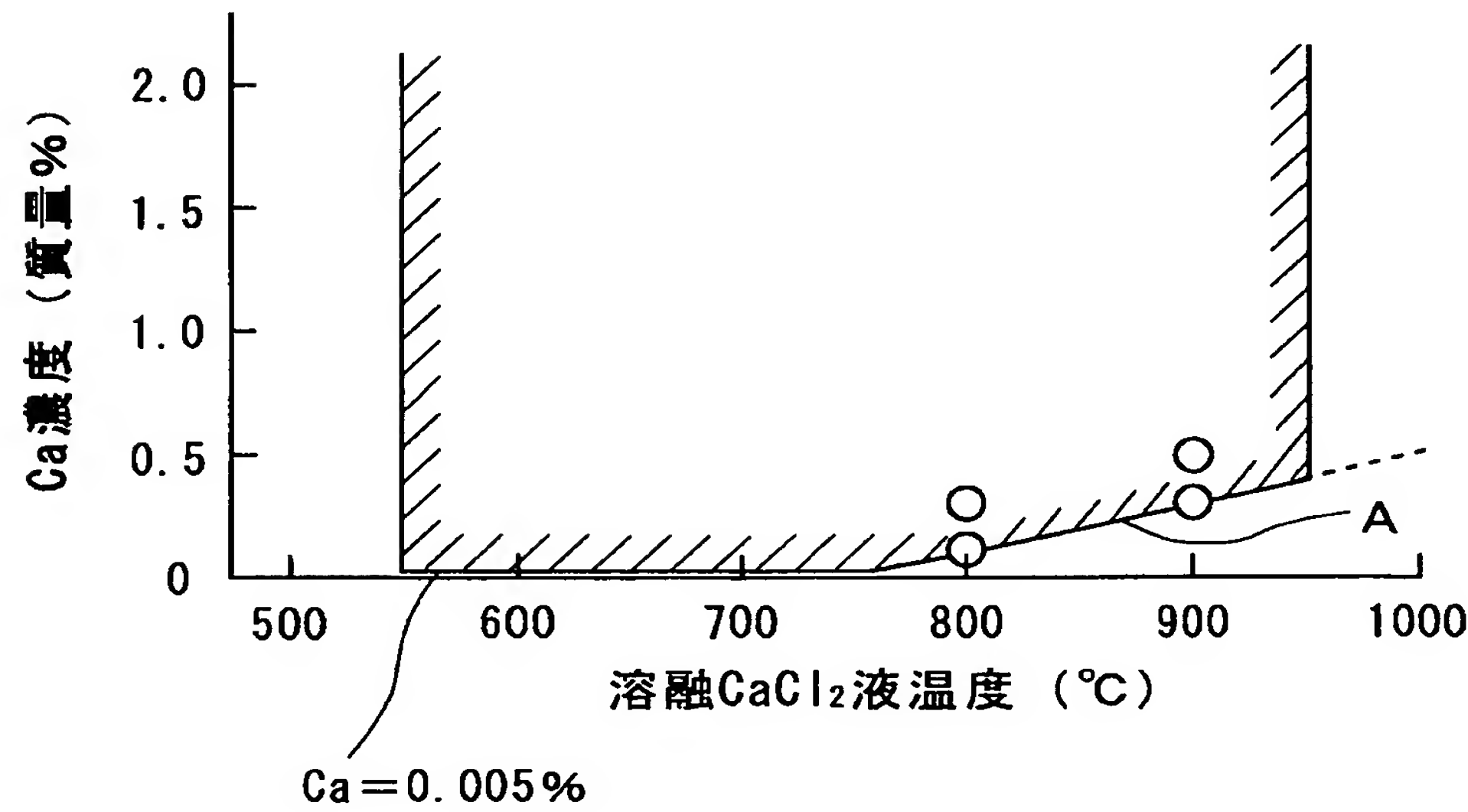
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C22B34/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C22B34/12Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-192748 A (NKK Corp.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims; Par. Nos. [0043] to [0049], [0055] to [0057]; drawings (Family: none)	1-12, 15-23
Y	JP 64-047823 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 22 February, 1989 (22.02.89), Claims; page 3, upper right column; page 4, lower left column; drawings (Family: none)	1-12, 15-23
Y	US 4487677 A (METALS PRODUCTION RESEARCH, INC.), 11 December, 1984 (11.12.84), Claims; drawings & JP 60-238429 A	1-12, 15-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 November, 2004 (04.11.04)Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014725

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/038156 A1 (Katsutoshi ONO et al.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims; drawings & JP 2003-129268 A	1-23
A	WO 1986/007097 A1 (THE UNIVERSITY OF MELBOURNE), 04 December, 1986 (04.12.86), Claims; drawings & JP 63-500389 A	1-23
A	WO 1996/004407 A1 (KROFTT-BRAKSTON INTERNATIONAL, INC.), 15 February, 1996 (15.02.96), Claims; drawings & JP 10-502418 A	1-23
A	MARTINEZ A.M. et al., A Chemical and Electro chemical Study of Titanium Ions in the Molten Equimolar CaCl_2 + NaCl Mixture at 550 °C, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.449, 1998, pages 67 to 80	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22B34/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22B34/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-192748 A (日本鋼管株式会社) 2001.07.17、特許請求の範囲、【0043】～【0049】【0055】～【0057】及び図面 (ファミリーなし)	1-12、15-23
Y	JP 64-047823 A (東邦チタニウム株式会社) 1989.02.22、特許請求の範囲、第3頁右上欄、第4頁左下欄、及び図面 (ファミリーなし)	1-12、15-23
Y	US 4,487,677 A (METALS PRODUCTION RESEARCH, INC.) 1984.12.1 1、クレーム及び図面 & JP 60-238429 A	1-12、15-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.11.2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近野 光知

4K

9260

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) ... 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2003/038156 A1 (Katsutoshi ONO et al) 2003.05.08、クレーム及び図面 & JP 2003-129268 A	1-23
A	WO 1986/007097 A1 (THE UNIVERSITY OF MELBOURNE) 1986.12.04、クレーム及び図面 & JP 63-500389 A	1-23
A	WO 1996/004407 A1 (KROFTT-BRAKSTON INTERNATIONAL, INC.) 1996.02.15、クレーム及び図面 & JP 10-502418 A	1-23
A	MARTINEZ A.M. et al, A Chemical and Electrochemical Study of Titanium Ions in the Molten Equimolar $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ Mixture at 550°C, Journal of Electroanalytical Chemistry, vol.449, 1998, pages 67-80	1-23